

XINXING QUDAIJITAIJING YU TAIJINGJINGTI
DE HECHENG JI GUANGXUEXINGZHI YANJIU

新型取代基酞菁与酞菁晶体 的合成及光学性质研究

夏道成 主编



吉林大学出版社

新型取代基酞菁与酞菁晶体的合成 及光学性质研究

Synthesis and Optical Character Study of New Substituted Phthalocyanines and Phthalocyanine Crystal

主编：夏道成

吉林大学出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

新型取代基酞菁与酞菁晶体的合成及光学性质研究 / 夏道成

主编. — 长春: 吉林大学出版社, 2009.10

ISBN 978-7-5601-4998-1

I. 新… II. 夏… III. 酞菁染料—研究 IV. TQ613.5

中国版本图书馆CIP数据核字 (2008) 第196949号

书 名: 新型取代基酞菁与酞菁晶体的合成及光学性质研究

作 者: 夏道成 主编

责任编辑、责任校对: 刘子贵 樊俊恒

吉林大学出版社出版、发行

开本: 787 × 1092毫米 1/16

印张: 9.5 字数: 190千字

ISBN 978-7-5601-4998-1

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路421号 邮编: 130021

发行部电话: 0431-88499826

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

封面设计: 创意广告

长春日升印务有限公司 印刷

2009年12月 第1版

2009年12月 第1次印刷

定价: 18.00元

主 编：夏道成

副主编：樊翠香 韩 双 夏道鹏 刘立峰 夏道有 汪为为

编 委：郝月英 孙淑燕 王彦军 梁世宝 李明慧 马秀英 马静霞
苏秀华 谢永环 张亚春 刘金声 刘晓银 李艳武 马春祥
张湘萍 柴玉红 李培华 姜义龙 刘志成 叶明星 李艳霞
李凤珍 关丽杰 王雪峰 杜 群 王明刚 许全荣

摘要

本论文主要对新型取代基酞菁和酞菁晶体的合成和光学性质进行了研究。因为酞菁在信息、医疗、化工等众多领域有很广泛的应用,所以近百年来一直是科学家研究的热点课题。酞菁经过近百年的研究,科学家已经合成了上万种酞菁衍生物,但是,随着科技的不断进步,人类社会不断发展的需求,具有新特性的新型酞菁的获得仍是相关科技工作者孜孜以求的目标。为此,在本论文中,我们改进了合成方法,合成了几种新型酞菁,还制备了其电致发光器件。

我们首次合成了九个新型不对称酞菁。它们分别是2(3)-(对叔丁基苯氧基)酞菁、2(3)-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜、2(3)-(对叔丁基苯氧基)酞菁锌、2(3),16(17)-二-(对叔丁基苯氧基)酞菁、2(3),16(17)-二-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜、2(3),16(17)-二-(对叔丁基苯氧基)酞菁锌、2(3),9(10),16(17)-三-(对叔丁基苯氧基)酞菁、2(3),9(10),16(17)-三-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜和2(3),9(10),16(17)-三-(对叔丁基苯氧基)酞菁锌。不对称酞菁是以4-(对叔丁基苯氧基)邻苯二腈(A)、1,3-二亚胺基异吲哚啉(B)和金属盐(二水乙酸合铜和二水乙酸合镍)为起始原料合成的。合成方法简述如下:原料在不同的有机溶剂(正戊醇,喹啉,N,N-二甲基甲酰胺)中加热搅拌,加入适量的催化剂1,8-二氮杂-双环(5,4,0)十一碳烯-7(DBU),在氮气保护下进行反应。反应完毕后,在减压下除去溶剂,首先产物用甲醇在索氏提取器中索提24 h,然后产物用柱层析分离两次后,最后得到目标化合物。不对称酞菁经过元素分析、红外、紫外可见光谱和质谱的表征证明其结构,从而证实产物就是目标化合物。

我们首次用喹啉为溶剂的溶剂热合成法直接合成了酞菁铜晶体。我们使用三种原料合成酞菁铜晶体:一是邻苯二腈、钼酸铵和二水乙酸合铜为起始原料;二是1,3-二亚胺基异吲哚啉和二水乙酸合铜为起始原料;三是邻苯二腈、氧化铜和钼酸铵为起始原料。在实验中我们得到了2~10.5 mm长的酞菁铜晶体,适合四元衍射测量。通过四元衍射和XRD的测量证明,晶体是四环非氮杂酞菁铜。酞菁铜分子式是 $\text{CuN}_8\text{C}_{32}\text{H}_{16}$,单晶空间群是 $P2(1)/n$,参量是: $a=14.668(3)$, $b=4.8109(10)$, $c=19.515(7)$, $\alpha=90$, $\beta=121.04(2)$, $\gamma=90$,单元体积是 $1179.91 \text{ \AA}^3$,根据XRD图与标准的图卡,比较峰的强度与位置,证实该晶体是 β 型晶体。在实验中得到的最长针状酞菁铜单晶尺寸是10.5 mm。我们还讨论了酞菁铜晶体产率与反应温度、反应时间和反应时所用溶剂体积的关系(原料质量固定时)。以1,3-二亚胺基异吲哚啉和二水乙酸合铜为起始原料时,发现合成酞菁铜晶体的产率最高,为52.3%;最佳的反应条件是:反应温度为 270°C ,反应溶剂为10 ml,反应时间为8 h。

本文还首次以喹啉为溶剂的溶剂热合成法直接合成了酞菁镍晶体。我们使用两种原料合成酞菁镍晶体：一是邻苯二腈和二水乙酸合镍为起始原料；二是1, 3-二亚胺基异吲哚啉、钼酸铵和二水乙酸合镍为起始原料。在合成中得到酞菁镍晶体尺寸也在2 ~ 10.5 mm, 适合四元衍射测量。通过四元衍射和XRD的测试证明, 晶体是四环非氮杂酞菁镍。酞菁镍分子式是 $\text{CuN}_8\text{C}_{32}\text{H}_{16}$, 单晶空间群是 $P2(1)/n$, 参量是: $a=14.784(3)$, $b=4.7104(9)$, $c=17.398(4)$, $\alpha=90$, $\beta=104.38(2)$, $\gamma=90$, 单元体积是 $1173.6 \text{ \AA}^3$, 根据XRD图与标准的图卡, 比较峰的强度与位置, 证实该晶体也是 β 型晶体。然后我们研究了酞菁镍晶体产率与反应温度、反应时间和反应时所用溶剂体积的关系。我们又研究发现, 以1, 3-二亚胺基异吲哚啉、钼酸铵和二水乙酸合镍为起始原料合成酞菁镍晶体时的产率最高, 为56.84%, 最佳的反应条件是: 在 270°C 下, 溶剂为14 ml, 时间是8 h。

用上述方法合成酞菁, 其优点是可以直接合成酞菁铜(镍)晶体, 十分方便。我们相信, 在不久的将来, 该方法可以推广到酞菁铜晶体的工业化生产中。

我们以三种新型不对称酞菁铜为发光层制作了电致发光器件。三种新型不对称酞菁铜为: 一是2(3)-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜; 二是2(3), 9(10), 16(17)-三-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜; 三是以2(3), 16(17)-二-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜。

一种是以2(3)-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜和2(3), 9(10), 16(17)-三-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜为发光层的器件结构为: ITO/NPB(40 nm)/Pc(30 nm)/ Alq_3 (43.8 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(120 nm)。ITO为阳极; NPB为空穴传输层; Pc为发光层; Alq_3 为电子传输层; LiF为修饰电极; Al为阴极。器件的制备工艺大体为: 在 $5.0 \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 采用热蒸镀的方法, 把各个有机材料依次蒸镀到清洗过的ITO玻璃衬底上, 其中NPB生长速度为 $20 \text{ \AA}/\text{min}$; Pc[2(3)-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜]生长速度为 $3 \text{ \AA}/\text{min}$, Pc[2(3), 9(10), 16(17)-三-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜]生长速度为 $1 \text{ \AA}/\text{min}$; Alq_3 生长速度为 $20 \text{ \AA}/\text{min}$; 最后, 蒸镀LiF和Al, 制作OLED。ITO在测试波段的透过率大于80%。

另一种是以2(3), 16(17)-二-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜为发光层的器件结构为: ITO/NPB(30 nm)/Pc(30 nm)/BCP(20 nm)/ Alq_3 (30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(120 nm)。ITO为阳极; NPB为空穴传输层; Pc为发光层; BCP为空穴阻挡层; Alq_3 为电子传输层; LiF为修饰电极; Al为阴极。器件的制备工艺大体为: 在 $5.0 \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 采用热蒸镀的方法, 把有机材料依次蒸镀到清洗过的ITO玻璃衬底上, 其中NPB生长速度为 $20 \text{ \AA}/\text{min}$; Pc[2(3), 16(17)-二-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜]生长速度为 $2 \text{ \AA}/\text{min}$; BCP生长速度为 $15 \text{ \AA}/\text{min}$; Alq_3 生长速度为 $20 \text{ \AA}/\text{min}$; 最后, 蒸镀LiF和Al, 制作OLED。

器件特性: 以2(3)-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜为发光层与Q带相关联的发射波长分别出现在869 nm和1062 nm; 以2(3), 16(17)-二-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜为发光层与Q带相关联的发射波长分别出现在1050 nm和1110 nm; 以2(3), 9(10), 16(17)-三-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜为发光层与Q带相关联的发射波长分别出现在1095 nm和1204 nm。上述发射波长的不同是因为取代基的数目和真空镀膜分子聚集态不同造

成的，所以三种不对称酞菁铜的发射峰值和半峰宽差别较大，而且由此也引起斯托克司位移的不同。

我们首次合成了亚酞菁铜。合成方法简述如下：把1, 3-二亚胺基异吲哚啉、钼酸铵和二水乙酸合铜在喹啉里加热，加入催化剂量的DBU进行反应。反应完毕后，通过索氏提取，然后用柱层分析分离，得到灰褐色产物。通过质谱分析和元素分析数据证实，灰褐色产物就是目标化合物亚酞菁铜。根据亚酞菁铜分子裂解质谱图，我们还初次分析了亚酞菁铜分子的裂解过程，首次给出亚酞菁铜合成的反应机理。

关键词：酞菁；金属酞菁；合成；性质；溶剂热；单晶；器件；材料；近红外；有机发光器件；亚酞菁铜；反应机理

Synthesis and Optical Character Study of New Substituted Phthalocyanines and Phthalocynine Crystal

Abstract

In this dissertation, we study the synthesis and optical character of new substituted Phthalocyanines (Pcs) and phthalocynine (Pc) Crystal. Due to the widely application of Pcs in the fields, such as the communication, medical treatment, chemical industry and so on, therefore, they have been a hot topic over several decades by scientists. Nowadays, scientists have prepared thousands of Pcs and their derivatives. However, along with the human society development and the progress in science and technology, the new phthalocyanine with novel characteristics are still the goal of the scientists. In this dissertation, the synthetic methods of the phthalocyanines are improved. Several novel phthalocyanines are prepared. In addition, the electroluminescent devices are fabricated based on these new materials.

The synthesis and characterization of new unsymmetry substituted phthalocyanines: 2(3)-(p-tert-butylphenoxy) Phthalocyanine, 2(3)-(p-tert-butylphenoxy) copper Phthalocyanine, 2(3)-(p-tert-Butylphenoxy) Zinc Phthalocyanine, 2(3),16(17)-di(p-tert-butylphenoxy) Phthalocyanine, 2(3),16(17)-di(p-tert-Butylphenoxy) copper Phthalocyanine, 2(3), 16 (17)-di(p-tert-butylphenoxy) Zinc Phthalocyanine, 2(3),9(10), 16(17)-tri(p-tert-butylphenoxy) Phthalocyanine, 2(3),9(10), 16(17)-tri(p-tert-butylphenoxy) copper Phthalocyanine and 2(3), 9(10),16(17)-tri(p-tert-butylphenoxy) Zinc Phthalocyanine are described. The treatment of 4-(p-tert-Butylphenoxy)phthalonitrile (A), 1,3-diiminoisoindoline (B) and metallic salts $[\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ or $[\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ was added to organic solvent [1-pentanol, quinoline and N,N-Dimethyl-formamide (DMF)] under stirring. Then, a catalytic amount of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) was added, and the mixture was heated under N_2 for over 24 h. After cooling under N_2 , anhydrous methanol was added into the reaction mixture to precipitate the solid and solvent was removed under reduced pressure. The collected solid powder were extracted with anhydrous methanol in a Soxhlet extractor for 24 h and further purified twice by chromatography. The obtained unsymmetry substituted phthalocyanines were characterized by Mass spectrum (MS), ultraviolet-visible (UV / Vis) spectrum, Infrared Spectroscopy (IR) and elemental analysis. The results are in agreement with the proposed structures.

A novel solvothermal synthesis method for direct preparing of crystals of copper (nickel) phthalocyanine is presented in this article. Using quinoline as solvent, crystals were prepared after

cooling the reaction mixture to room temperature in autoclave. The three kind of starting materials which is using phthalonitrile, $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and NH_4MoO_4 ; 1, 3-diiminoisoindoline and $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; phthalonitrile, NH_4MoO_4 and CuO as starting materials, were preparing CuPc single crystals. The length of CuPc single crystals were 2 ~ 10.5 mm. These high quality crystals were suitable for X-ray poly crystalline diffraction (XRD) characterization. The molecular formula of CuPc is $\text{CuN}_8\text{C}_{32}\text{H}_{16}$, belong to monoclinic system, space group is $P 2(1) / n$, Unit cell parameters: $a=14.668(3)$, $b=4.8109(10)$, $c=19.515(7)$, $\alpha=90$, $\beta=121.04(2)$, $\gamma=90$, cell volume is $1179.91 \text{ \AA}^3$, According to the X-ray poly crystalline diffraction (XRD) spectrum, we can find that the position and the intensity of the diffraction peak were in conformity with the standard card, which proves that the crystals belong to β -form crystalline. The influences of the different temperatures, reaction time and solvent volumes on the crystal yield were also discussed. We found that the highest CuPc crystal yield which using 1, 3-diiminoisoindoline and $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as starting materials was 52.3% under 270°C for 8 h in 10 ml quinoline.

We for the first time using two kind of starting materials to synthesize single crystals of NiPc employed quinoline as solvent. The two kind of starting materials which is using phthalonitrile, $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and NH_4MoO_4 ; 1, 3-diiminoisoindoline, NH_4MoO_4 and $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as starting materials, were preparing single crystals of NiPc. The length of NiPc single crystals were also 2 ~ 10.5 mm. These crystals were also suitable for XRD characterization. The molecular formula of ZnPc is $\text{ZnN}_8\text{C}_{32}\text{H}_{16}$, belong to monoclinic system, space group is $P 2(1) / n$, Unit cell parameters: $a=14.668(3)$, $b=4.8109(10)$, $c=19.515(7)$, $\alpha=90$, $\beta=121.04(2)$, $\gamma=90$, cell volume is $1173.6 \text{ \AA}^3$, According to the X-ray poly crystalline diffraction (XRD) spectrum, we can find that the position and the intensity of the diffraction peak were in conformity with the standard card, which proves that the crystals belong to β -form crystalline. To search for the optimum reaction for the highest crystal yield, and the highest NiPc crystal yield which using NH_4MoO_4 ; 1, 3-diiminoisoindoline and $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as starting materials was 56.84% under 270°C for 8 h in 14 ml quinoline.

Moreover, this method may be easily applied in the crystal growth for other organic materials, and acts as an important method in scientific experiment. CuPc crystals, which are directly obtained using solvothermal synthesis, will be widely used and produced in large quantities in industry in the near future.

We fabricated OLEDs employing 2(3)-(p-tert-butylphenoxy) copper Phthalocyanine, 2(3),16(17)-di(p-tert-butyl-phenoxy) copper Phthalocyanine and 2(3), 9(10), 16(17)-tri (p-tert-butylphenoxy) copper Phthalocyanine as light emitting layer.

The final structures of three-layer OLEDs based on 2(3)-(p-tert-butylphenoxy) copper Phthalocyanine and 2(3),9(10), 16(17)-tri (p-tert-butylphenoxy) copper Phthalocyanine were ITO / NPB(40 nm) / Pc(30 nm) / Alq_3 (43.5 nm) / LiF (0.5 nm) / Al(120 nm). Organic layers were deposited by vacuum ($5.0 \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) thermal evaporation onto a clean glass substrate precoated with an indium tin oxide (ITO) layer with a sheet resistance of $100 \Omega / \square$ and a transmittance of ~80% in the measurement range. A 40-nm-thick film of N,N'-di-1-naphthyl-N,N'-diphenyl

benzidine (NPB) was deposited as the hole-transport layer (HTL) at a deposition rate of $20 \text{ \AA} / \text{min}$. Next, a 30-nm -thick Pc film was deposited as light emitting layer (LEL) at a deposition rate of $3 \text{ \AA} / \text{min}$ ($1 \text{ \AA} / \text{min}$). Then, a 43.8-nm -thick layer of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) was deposited as electron-transport layer and electron-inject layer at a deposition rate of $20 \text{ \AA} / \text{min}$. A 0.5-nm -thick LiF film was deposited as contact modification layer. Finally a shadow mask with $2 \times 2 \text{ mm}^2$ openings was used to define the 120-nm -thick Al cathode. ITO, NPB, Alq_3 and Al were used as anode, hole-transport layer, electron-transport layer and cathode respectively.

The structure of three-layer OLED based on 2(3),16(17)-di(p-tert-butyl-phenoxy copper Phthalocyanine was ITO / NPB(30 nm) / Pc(30 nm) / BCP(20 nm) / Alq_3 (30 nm) / LiF (0.5 nm) / Al(120 nm). Organic layers were deposited by vacuum ($5.0 \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) thermal evaporation onto a clean glass substrate precoated with an indium tin oxide (ITO) layer with a sheet resistance of a transmittance of 80% in the measurement range. A 30-nm -thick film of N,N'-di-1-naphthyl-N,N'-diphenyl benzidine (NPB) was deposited as the hole-transport layer (HTL) at a deposition rate of $20 \text{ \AA} / \text{min}$. Next, a 30-nm -thick Pc film was deposited as light emitting layer (LEL) at a deposition rate of $2 \text{ \AA} / \text{min}$. A 20-nm -thick 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) was deposited as hole-blocking layer at a deposition rate of $15 \text{ \AA} / \text{min}$. Then, a 20-nm -thick layer of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) was deposited as electron-transport layer and electron-inject layer at a deposition rate of $20 \text{ \AA} / \text{min}$. A 0.5-nm -thick LiF film was deposited as contact modification layer. Finally a shadow mask with $2 \times 2 \text{ mm}^2$ openings was used to define the 120-nm -thick Al cathode. ITO, NPB, BCP, Alq_3 and Al were used as anode, hole-transport layer, hole-blocking layer, electron-transport layer and cathode respectively.

Room-temperature electroluminescence was observed at about 869,1062;1050,1110 and 1095,1204 nm for 2(3)-(p-tert-butylphenoxy) copper Phthalocyanine, 2(3),16(17)-di(p-tert-butylphenoxy copper Phthalocyanine and 2(3),9(10), 16(17)-tri (p-tert-butylphenoxy) copper Phthalocyanine. The emission wavelengths and the half bandwidths were quite different for the phthalocyanine, which may be due to the differences of the number of substituted and the molecular aggregations in vacuum sublimed films. The difference of Stokes shift relaxation was also induced by the molecular aggregations.

The synthesis and characterizations of Sub-Phthalocyanine copper are reported in this paper firstly. The mixture of 1,3-diiminoisoindoline and $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was added to quinoline under stirring. Then, a catalytic amount of DBU was added. The collected solid powder were extracted with anhydrous methanol in a soxhlet extractor and further purified by chromatography. Sub-Phthalocyanine copper is characterized by MS and elemental analysis. The results are agreement with the proposed structures. The Sub-phthalocyanine copper molecular was broken by laser which was shown in Mass Spectrum. We have analyzed this material decomposition process, and proposed the reaction mechanism through the broken of Sub-phthalocyanine copper molecular.

Key Words: Phthalocyanine; Metallophthalocyanine; synthesis; Characterization; solvothermal; single crystals; devices; materials; Near infrared (NIR); organic light-emitting devices(OLED); Sub-phthalocyanine copper; reaction mechanism

目 录

摘 要	I
Synthesis and Optical Character Study of New Substituted Phthalocyanines and Phthalocynine Crystal	IV
第一章 绪 论	1
1.1 酞菁的简介	1
1.1.1 酞菁的历史	1
1.1.2 酞菁的经典合成方法	2
1.1.3 四取代酞菁衍生物的合成方法	3
1.1.4 八取代酞菁衍生物的合成方法	6
1.1.5 十六取代的酞菁的合成方法	7
1.1.6 轴向配位酞菁的合成方法	8
1.1.7 不对称酞菁的合成方法	9
1.1.8 酞菁与其它功能分子相结合的合成方法	13
1.1.9 大共轭体系酞菁	14
1.1.10 亚酞菁和超酞菁	15
1.2 酞菁化合物的应用	18
1.2.1 非线性光学材料	18
1.2.2 光记录材料	19
1.2.3 气敏传感器	19
1.2.4 有机电致发光器件	19
1.2.5 在光动力学疗法中的应用	20
1.3 酞菁铜的同质多晶性	20
1.3.1 β -晶型酞菁铜的制备	21
1.3.2 α -晶型酞菁铜的制备	21
1.3.3 γ -晶型酞菁铜的制备	22
1.3.4 δ -晶型酞菁铜的制备	22
1.3.5 ε -晶型酞菁铜的制备	22
1.3.6 R -晶型酞菁铜的制备	23
1.3.7 π -晶型酞菁铜的制备	23
1.3.8 χ -晶型酞菁铜的制备	24

1.4 近红外有机发光材料及器件研究现状	24
1.4.1 研究现状	25
1.4.2 展望	31
1.5 有机单晶生长方法	32
1.5.1 溶液生长方法	32
1.5.2 熔体生长方法	34
1.5.3 气相生长	38
1.6 有机材料的光致发光	38
1.6.1 基态、激发态和势能面	38
1.6.2 跃迁与Franck-Condern原理	40
1.6.3 荧光与磷光	41
1.6.4 激基复合物和激基缔合物	46
1.6.5 溶剂效应	49
1.6.6 荧光淬灭	49
1.6.7 荧光光谱的测量	50
1.7 有机材料的电致发光	52
1.7.1 引言	52
1.7.2 有机电致发光器件的结构	54
1.7.3 光学微腔在有机发光中的应用	56
1.8 本文的主要研究工作	57
 第二章 新型不对称酞菁的合成与表征	59
2.1 实验仪器	59
2.2 新型不对称酞菁的合成与表征	59
2.2.1 4-(对叔丁基苯氧基)邻苯二腈(A)	59
2.2.2 1,3-二亚胺基异吲哚啉的合成(B)	59
2.2.3 2(3)-(对叔丁基苯氧基)酞菁合成	60
2.2.4 2(3),16(17)-二-(对叔丁基苯氧基)酞菁合成	61
2.2.5 2(3),9(10),16(17)-三-(对叔丁基苯氧基)酞菁合成	63
2.3 结果与讨论	64
2.3.1 2(3)-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜	64
2.3.2 2(3),16(17)-二-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜	66
2.3.3 2(3),9(10),16(17)-三-(对叔丁基苯氧基)酞菁铜	68
本章小结	71

第三章 溶剂热法合成酞菁铜(镍)晶体	73
3.1 用邻苯二腈合成酞菁铜晶体	73
3.1.1 实验过程	73
3.1.2 结果与讨论	74
3.2 用1,3-二亚胺基异吲哚啉合成酞菁铜晶体	84
3.2.1 实验过程	84
3.2.2 结果与讨论	85
3.3 用氧化铜合成酞菁铜晶体	87
3.3.1 实验过程	87
3.3.2 结果与讨论	88
3.4 邻苯二腈合成酞菁镍晶体	89
3.4.1 实验过程	89
3.4.2 结果与讨论	89
3.5 用1,3-二亚胺基异吲哚啉合成酞菁镍晶体	98
3.5.1 实验过程	98
3.5.2 结果与讨论	99
本章小结	100
第四章 新型不对称酞菁铜的光学性质研究	101
4.1 有机电致发光机理	101
4.1.1 载流子的注入	101
4.1.2 载流子的传输	101
4.1.3 载流子的复合	102
4.1.4 载流子的迁移	102
4.1.5 激子复合发光	102
4.2 评价有机电致发光器件性能的主要参数	102
4.2.1 发射光谱	102
4.2.2 发光效率	102
4.2.3 电流密度与电压的关系	103
4.3. 实验	104
4.3.1 实验仪器	104
4.3.2 器件制作工艺过程	104
4.3.3 实验测试步骤	106
4.4 结果与讨论	107
本章小结	110

第五章 亚酞菁铜的合成与表征.....	112
5.1 亚酞菁铜的合成	112
5.1.1 实验仪器	112
5.1.2 1,3-二亚胺基异吲哚啉的合成	112
5.1.3. 亚酞菁铜的合成与表征	112
5.2 结果与讨论	113
5.3 反应机理	114
本章小结.....	117
结 论.....	118
论文创新点.....	121
参 考 文 献	123

第一章 绪 论

1.1 酞菁的简介

1.1.1 酞菁的历史

1907年, Braun和Tchemiac两人在一次实验中偶然得到了一种蓝色物质^[1], 当时他们正在研究邻氰基苯甲酰胺的化学性质, 当他们将这种无色的物质加热后得到了微量的蓝色物质, 这就是现在被人们称为酞菁的化合物。1923年, Diesbach等人发现可以用邻二苄溴与氰化亚铜反应制得邻二苄腈^[2], 于是他们想用邻二溴苯与氯化亚铜反应来制备邻苯二腈。可实验结果出乎他们的意料, 他们并未得到所期望的邻苯二腈, 而是得到了一种深蓝色的物质, 并且产率达到23%。这种蓝色物质就是现在被称为酞菁铜的化合物。那时候, 就已经发现了酞菁和金属酞菁化合物。直到1929年, 在英国的ICI公司的资助下, 英国伦敦大学的Linstead教授和他的合作者开始进行这类新物质的结构测定工作。1933年, 他们用元素分析、质谱和氧化降解(分解产物确定为邻苯二甲酰亚胺)等手段测定了该类化合物的结构(如图1.1), Linstead教授使用phthalocyanine (Pc) 一词来描述这类新化合物。

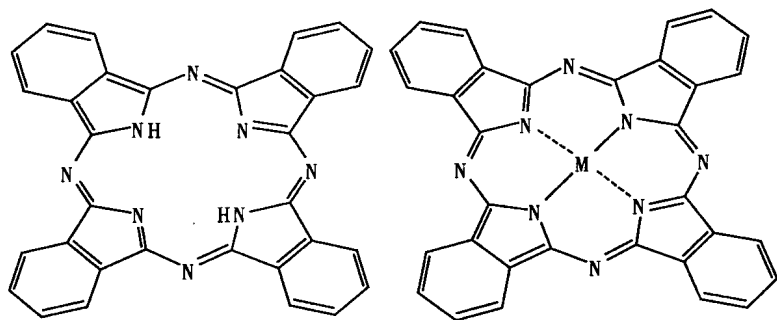


图1.1 酞菁及金属酞菁的分子结构

Fig. 1.1 The structure of phthalocyanine and metal phthalocyanine

1935年, Linstead教授和他的合作者采用500℃以上的高温和低气压, 用CO₂作载气制得了酞菁化合物的单晶。Robertson教授用X射线衍射分析法对氢酞菁及几种金属酞菁(包括酞菁镍, 酞菁铜和酞菁铂)的单晶进行结构分析^[3], 根据他的报道, 氢酞菁及酞菁镍、酞菁铜和酞菁铂等的分子所组成的晶体属单斜晶体, 空间群为 $P2/a$ 。每个晶胞中有两个酞菁分子, 每个酞菁分子都呈现出高度平面的结构。所得分子结构的结果与Linstead教授的结果完全一致, 从而酞菁的化学结构得到了进一步的证实。酞菁环本身是一个具有18

个 π 电子的大 π 体系，因此其电子密度非常均匀，以致分子中的四个苯环很少变形，并且各个C—N键的键长几乎相等。

酞菁是一类大环化合物，环内有一个空腔，直径约 2.7×10^{-10} m。中心腔内的两个氢原子可以被70多种元素取代，几乎包括所有的金属元素和一部分非金属元素。酞菁环的配位数是4，根据金属的原子尺寸和氧化态，一个或两个（对部分碱金属而言）金属原子可以嵌入酞菁的中心腔内。如果金属趋向于更高的配位数，金属酞菁的分子会呈角锥体，四面体或八面体结构。铜系和镧系金属是八配位的，这两个系的金属酞菁呈现三明治型结构（图1.2）。

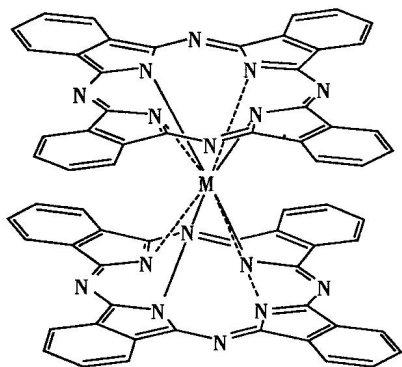


图1.2 三明治型酞菁的分子结构

Fig. 1.2 The structure of Sandwich-type Pc

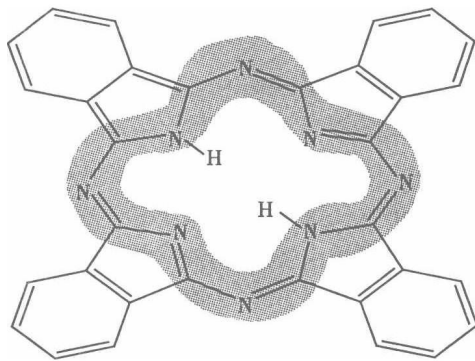


图1.3 酞菁 π 共轭体系示意图

Fig. 1.3 The diagram of Pc π system

酞菁分子中心是一个由碳氮共轭双键组成的18- π 电子体系（图1.3），它的吸收谱在可见区680 nm左右和近紫外区在340 nm左右有强吸收峰，分别称做Q带和B带（Soret带）。这两个带尤其是Q带，它是酞菁类化合物的特征吸收带，可以作为酞菁成环的标志。

1.1.2 酞菁的经典合成方法

酞菁通常由邻苯二酰衍生物的环化四聚合反应合成，即邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酰亚胺、邻苯二腈、1,2-二溴苯或1,3-二亚氨基异吲哚啉（图1.4）。以邻苯二腈为原料是制备金属酞菁衍生物最常用的方法之一，而1,3-二亚氨基异吲哚啉也是获得非金属酞菁的重要途径。制备非金属酞菁的另一种方法是用醇钠或醇锂处理邻苯二腈，可以得到碱金属酞菁，紧接着再用无机酸去掉金属得到非金属酞菁。另外，在对苯二酚、四氢嘧啶存在下加热邻苯二腈也可获得非金属酞菁。目前，最常用的方法是用邻苯二腈和1,3-二亚氨基异吲哚啉为原料在高沸点有机溶剂中合成酞菁，用这两种前体合成酞菁的优势是易提纯，而且产率较高。